

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 10-265426
 (43) Date of publication of application : 06.10.1998

51) IntCl C07C 47/02
 B01J 31/24
 C07C 45/50
 // C07B 61/00

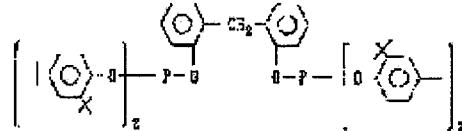
01) Application number : 09-069865 (71) Applicant : MITSUBISHICHEM CORP
 02) Date of filing : 24.03.1997 (72) Inventor : SETO YOKO
 NAKAJIMA MAO
 SATO NAOMASA

54) PRODUCTION OF ALDEHYDES

57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED : To obtain an aldehyde mixture rich in primary aldehydes from branched inner olefin at increased reaction rate by carrying out the hydroformylation of an olefinic compound in the presence of a catalyst containing a metal of group V III, a multidentate phosphite and a trivalent organophosphorus oxide.

SOLUTION : When an olefinic compound is hydroformylated with hydrogen, carbon monoxide to aldehydes, a rhodium compound is used as a group V III metal atom, a multidentate phosphite of formula I [n is 1 or more, W 1 and W 2 are each (substituted) aliphatic groups; R1-R4 are each a (substituted) alkyl; R5 is an alkyl, at a atomic ratio of ≤ 1 to the group V III metal, and a trivalent organophosphorus oxide compound of formula II [R6-R8 are each a (substituted) alkyl, at a molar ratio of ≥ 1 to the group V III metal atom. As for the olefinic compound, a branched and inner olefin is effective and the reaction is carried out at 60-130°C under the pressure of 5-100 kg/cm².



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-265426

(43)公開日 平成10年(1998)10月6日

(51)Int.Cl.⁶
C 07 C 47/02
B 01 J 31/24
C 07 C 45/50
// C 07 B 61/00

識別記号
3 0 0

F I
C 07 C 47/02
B 01 J 31/24
C 07 C 45/50
C 07 B 61/00

Z

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 12 頁)

(21)出願番号	特願平9-69865	(71)出願人	000005968 三菱化学株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(22)出願日	平成9年(1997)3月24日	(72)発明者	▲勢▼藤 陽子 神奈川県横浜市青葉区鳴志田町1000番地 三菱化学株式会社横浜総合研究所内
		(72)発明者	中嶋 嶽 神奈川県横浜市青葉区鳴志田町1000番地 三菱化学株式会社横浜総合研究所内
		(72)発明者	佐藤 直正 神奈川県横浜市青葉区鳴志田町1000番地 三菱化学株式会社横浜総合研究所内
		(74)代理人	弁理士 長谷川 曜司

(54)【発明の名称】 アルデヒド類の製造方法

(57)【要約】

【課題】 オレフィン性化合物のヒドロホルミル化反応によりアルデヒド類を製造する方法、特に内部オレフィン、分岐内部オレフィンを用いた場合にも、高い転換率で1級アルデヒドを製造する方法を提供する。

【解決手段】 周期表第8～10族の元素、多座ホスファイト及び3価の有機リン化合物のオキシドを含有する触媒の存在下に、オレフィン性化合物のヒドロホルミル化反応を行う。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 周期表第8～10族の元素（以下、「第VIII族金属」という）、多座ホスファイトおよび3価の有機リン化合物のオキシドを含有する触媒の存在下に、オレフィン性化合物をヒドロホルミル化反応させることを特徴とするアルデヒド類の製造方法。

【請求項2】 第VIII族金属がロジウムである、請求項1に記載のアルデヒド類の製造方法。

【請求項3】 オレフィン性化合物が、分岐内部オレフィンである、請求項1又は2に記載のアルデヒド類の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、オレフィン性化合物のヒドロホルミル化反応により、アルデヒド類を製造する方法に関する。詳しくは、内部オレフィン、特に分岐内部オレフィンのような一般的には反応性の低いオレフィン性化合物からも、高い反応速度で1級アルデヒドに富むアルデヒド類を製造することができる方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 第VIII族金属触媒を用いて、オレフィン性化合物を水素および一酸化炭素と反応させてアルデヒド類を製造する方法はヒドロホルミル化方法として知られている。従来技術においては、オレフィン性化合物として、内部オレフィン、特に分岐内部オレフィンを用いた場合には、 α -オレフィンに比較してその反応性が極めて低く、かつヒドロホルミル化は内部の2重結合部位に起こるため、ホルミル基の隣の炭素に分岐のあるアルデヒドが主要な生成物であった。

【0003】 例えば、日本化学会誌85(3), 227(1964)には、ロジウムカルボニル触媒を用いた2-ブテンのヒドロホルミル化反応では、生成アルデヒドの直鎖アルデヒドと分岐アルデヒドとの比(n/i 比)は0.16であることが記載されている。またロジウムをトリフェニルホスフィン又は単座ホスファイト配位子で修飾した触媒を用いた場合には、内部オレフィンの二重結合の異性化が抑制され、選択的に分岐状アルデヒドが得られることが知られている。（特開昭59-51229号、特開昭59-51230号公報参照）また、特開平5-178779号には、多座ホスファイト配位子で修飾した触媒を用いたオレフィン性化合物のヒドロホルミル化方法が記載されているが、内部オレフィンや分岐オレフィンから選択的に末端でヒドロホルミル化反応を生起させる方法は開示されていない。

【0004】 さらに、ロジウムを2座ホスファイト配位子で修飾した触媒を用いて、内部オレフィン性化合物のヒドロホルミル化反応を実施した場合には、比較的選択性良く直鎖状アルデヒドが得られるものの、反応性が低く、工業的な実施において問題があった（特開昭62-

116587号公報参照）。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、その目的は、内部オレフィン、特に分岐内部オレフィン、例えば、プロピレンやブテンのオリゴメリゼーションによって得られるオレフィン混合物を原料とした場合にも、選択的に末端でヒドロホルミル化を生起させ、1級アルデヒドに富むアルデヒド類を高い反応速度で製造することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記の目的を達成すべく鋭意検討を重ねた結果、オレフィン性化合物のヒドロホルミル化反応を、第VIII族金属、多座ホスファイト及び3価の有機リン化合物のオキシドを含有する触媒の存在下で行なうことにより、第VIII族金属に、多座ホスファイトもしくは3価の有機リン化合物のオキシドのうちのどちらかを組み合わせてなる触媒を用いた場合には達成が困難であった、内部オレフィン性化合物からの1級アルデヒドに富むアルデヒド類の製造をも高い反応速度で行なうことができるを見出して本発明に到達した。即ち本発明の要旨は、同期表第8～10族の元素（以下、「第VIII族金属」という）、多座ホスファイトおよび3価の有機リン化合物のオキシドを含有する触媒の存在下に、オレフィン性化合物をヒドロホルミル化反応させることを特徴とするアルデヒド類の製造方法、に存する。

【0007】 本発明によれば、特に炭素数4以下のオレフィンのオリゴメリゼーションにより得られた分岐オレフィンを含む混合オレフィンを原料として、ヒドロホルミル化反応を行う場合に効果が高い。

【0008】

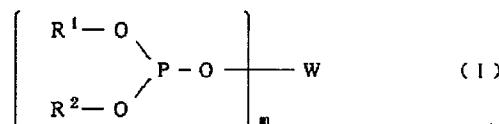
【発明の実施の形態】 以下本発明につきさらに詳細に説明する。本発明においては、第VIII族金属、多座ホスファイト、及び3価の有機リン化合物のオキシドを含有する触媒の存在下にオレフィン性化合物を水素及び一酸化炭素とヒドロホルミル化反応させてアルデヒド類を製造する。本発明において用いられる第VIII族金属としては、 $Ru_3(CO)_{12}$, $RuCl_3$, $Ru(acac)_3$ 等のルテニウム化合物、 $Pd(OAc)_2$, $PdCl_2$ 等のパラジウム化合物、 $PtCl_2$ 等の白金化合物、 $Co_2(CO)_8$ 等のコバルト化合物、アルミナ、シリカ等に担持されたロジウム金属、 $RhCl_3$, $Rh(NO_3)_3$, $Rh(OAc)_3$, $Rh(OHCO)_3$, Rh_2O_3 , $Ru(acac)(CO)_2$, $[Rh(OAc)(COD)]_2$, $Rh_4(CO)_{12}$, $RhH(CO)(PPh_3)_3$, $[Rh(OAc)(CO)]_2$ 等のロジウム化合物が挙げられる。これらの中でもロジウム化合物を用いるのが好ましい。なお、上記において、 $acac$ はアセチルアセトナート基、 A はアセチル基、 COD はシクロオクタジエン、 Ph は

フェニル基、をそれぞれ表す。第VIII族金属の使用量は広範囲に変化させ得るが、通常ヒドロホルミル化反応帯域における濃度が金属原子換算で、1～1000 ppm、好ましくは10～500 ppmの範囲内である。

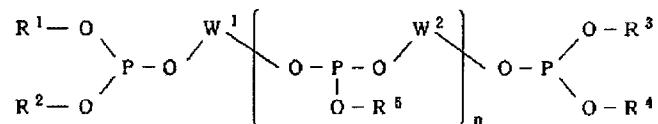
【0009】本発明において用いられる多座ホスファイトは、2個以上のホスファイト構造を有する化合物であり、例えば2座ホスファイト、3座ホスファイト、4座ホスファイト等が挙げられる。代表的な多座ホスファイトは例えば下記一般式(I)で表される。

【0010】

【化1】



【0011】一般式(I)中、mは2以上の整数であり、Wは、置換されていてもよい脂肪族基、芳香族基またはビス芳香族基を表す。Wが脂肪族基を表す場合には、Wは炭素数が2～4のアルキレン基であるのが好ましい。Wが芳香族基を表す場合には、Wは通常、フェニレン基、ナフチレン基、アントリレン基、フェナントリレン基などのアリーレン基が好ましいが、これらのうちでもo-アリーレン基が好ましい。またWがビス芳香族基を表す場合には、アリーレン基のo-位同士が直接



【0013】一般式(II)中、nは1以上の整数であり、W¹及びW²は前記一般式(I)中のWと、R¹、R²及びR⁵、R⁴は前記一般式(I)中のR¹、R²と、R⁵は前記一般式(I)中のR¹とそれと同様に定義される。上記一般式(I)及び(II)において、W、W¹、W²、R¹～R⁵の置換基としては、例えば炭素数1～20のアルキル基もしくは炭素数1～20のアルコキシ基を置換基として有していてもよいアリール基、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数3～20の脂環式炭化水素基、または、シアノ基、ハロゲン原子、ニトロ基、トリフルオロメチル基、ヒドロキシル基、アミノ基、アシル基、カル

に、または炭化水素基、酸素原子、硫黄原子などの結合基を介して結合しているビスアリーレン基が好ましく、なかでもフェニル基またはナフチル基のo-位同士が直接結合しているものが好ましい。また、R¹及びR²は、置換されていてもよいアルキル基、アリール基を表し、R¹とR²は、独立に-O-P-O-結合を含む環構造を形成していてもよい。R¹、R²がアルキル基を表す場合には、直鎖状または環状であり炭素数が1～20であるのが好ましい。R¹、R²がアリール基を表す場合には、例えばフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。R¹とR²で環構造を形成する場合には、形成されたR¹-R²基は、置換されていてもよいアルキレン基、アリーレン基またはビスアリーレン基を表し、アルキレン基を表す場合にはアルキレン鎖の炭素数が2～4であるのが好ましく、アリーレン基を表す場合には、通常、フェニレン基、ナフチレン基、アントリレン基、フェナントリレン基などであり、これらのうちでもo-アリーレン基が好ましく、ビスアリーレン基を表す場合には、アリール基のo-位同士が直接に、または炭化水素基、酸素原子、硫黄原子などの結合基を介して結合しているものが好ましい。本発明において用いられる3座以上の多座ホスファイトとしては、下記一般式(II)で表される化合物を用いることもできる。

【0012】

【化2】

(II)

ボニルオキシ基、オキシカルボニル基、アミド基、スルホニル基、スルフィニル基、シリル基、ホスホニル基、チオニル基等が挙げられる。多座ホスファイトの具体的な例としては、例えば、以下のような化合物が挙げられる。(各式中、Meはメチル基を、t-Bu及び

【0014】

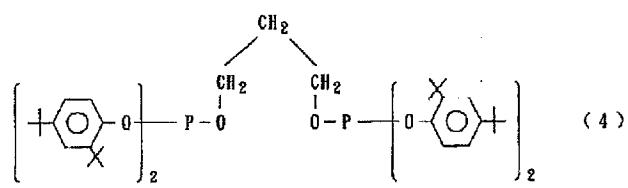
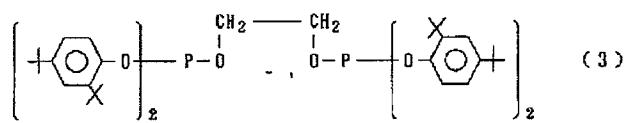
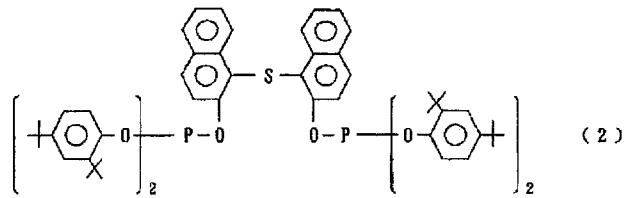
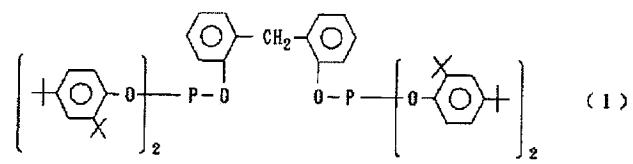
【化3】



【0015】はt-ブチル基を、それぞれ表わす。)

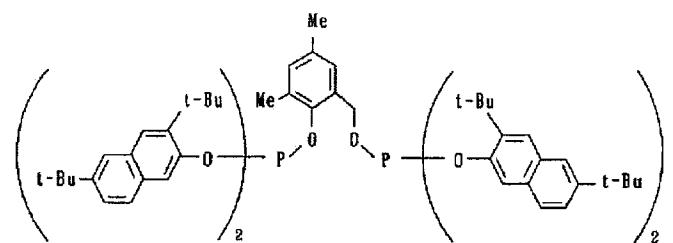
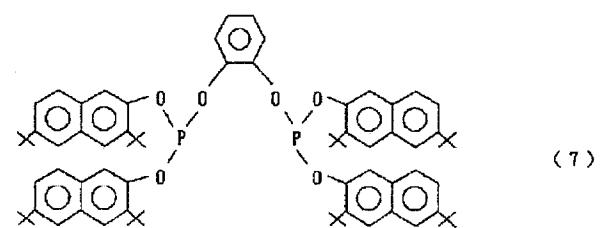
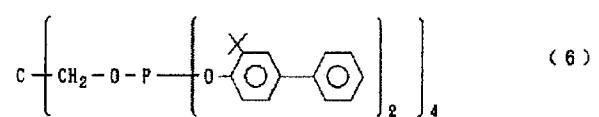
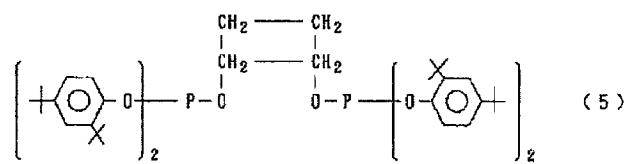
【0016】

【化4】



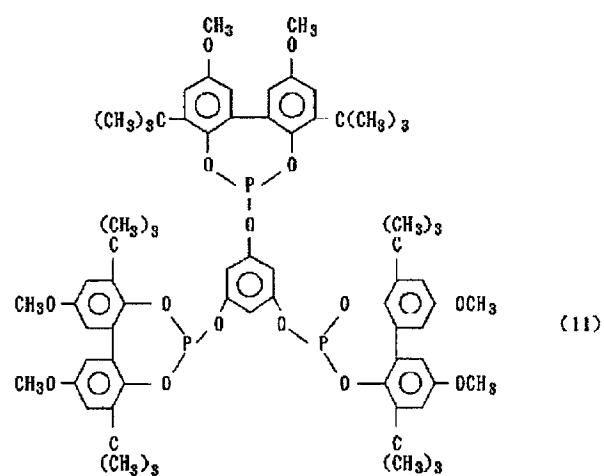
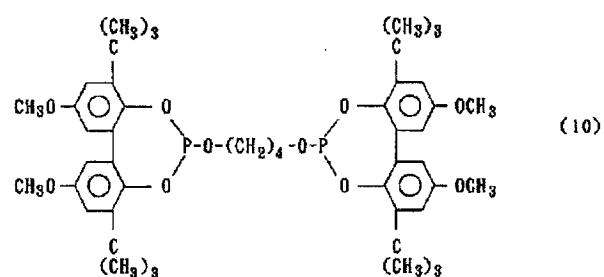
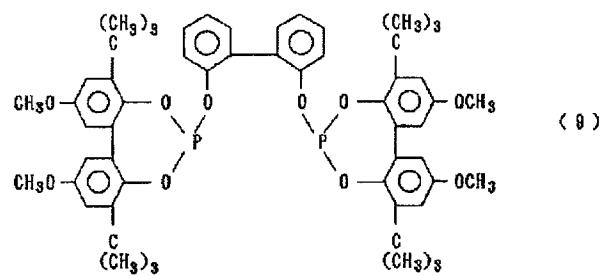
【0017】

【化5】



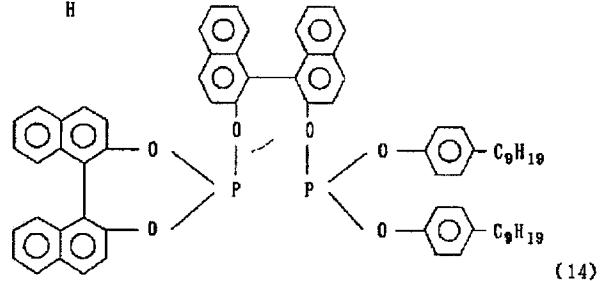
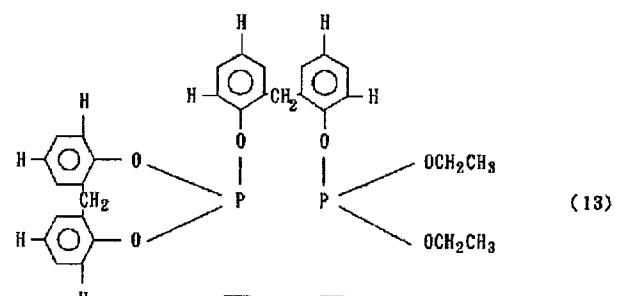
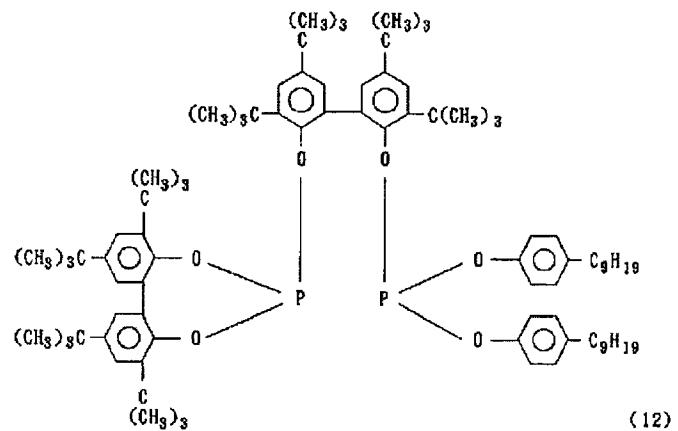
[0018]

【化6】



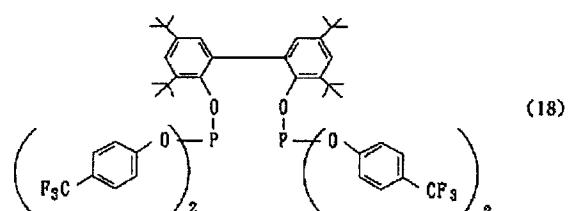
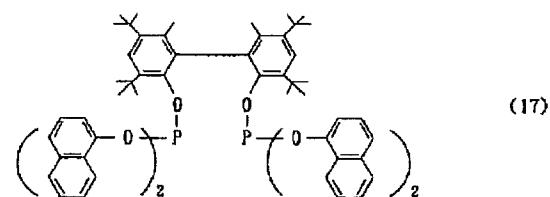
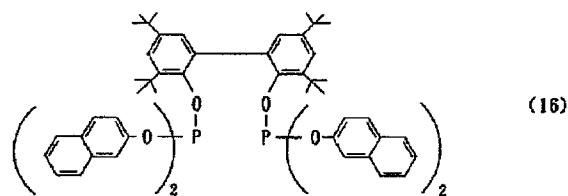
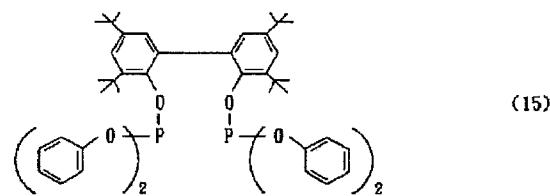
【0019】

【化7】



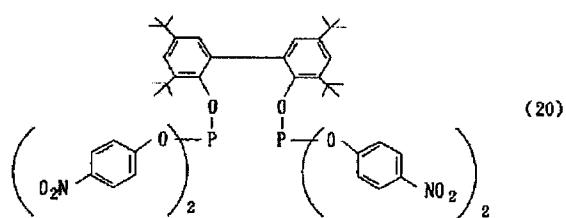
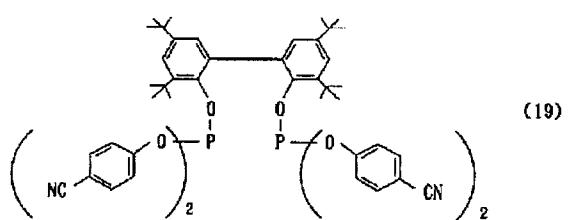
【0020】

【化8】



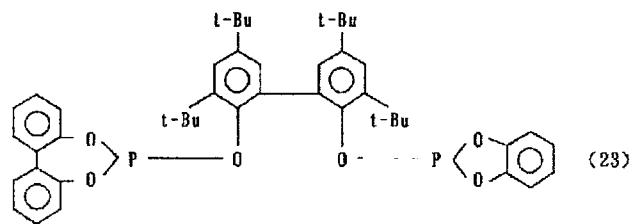
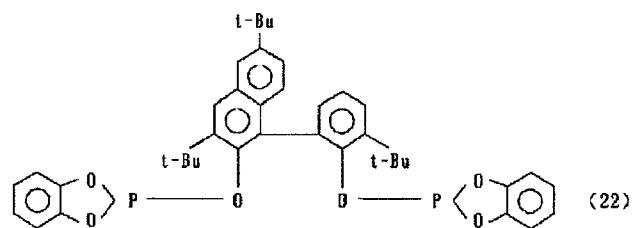
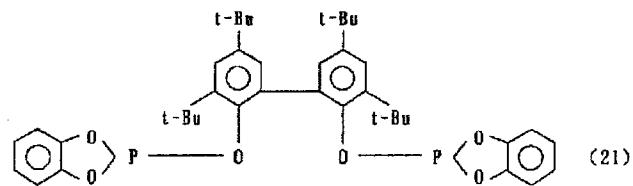
【0 0 2 1】

【化9】



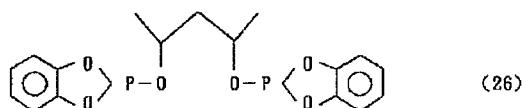
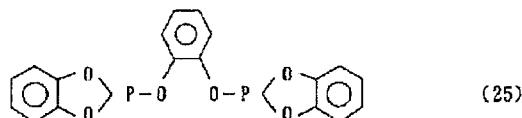
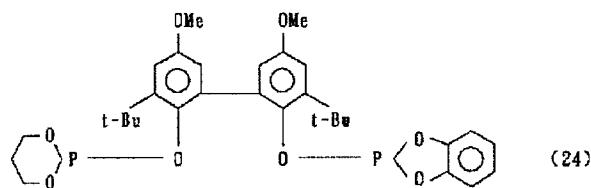
【0 0 2 2】

【化10】



【0023】

【化11】



【0024】本発明において、多座ホスファイトの使用量は、第VIII族金属原子に対する多座ホスファイトモル比として1以下の条件で用いるのが好ましい。より好ましいモル比は0.1～0.9の範囲である。本発明において用いられる3価の有機リン化合物のオキシドは、下記一般式 (III) で表される。

【0025】

【化12】



【0026】一般式 (III) 中、R⁶、R⁷、R⁸は、置

換されてもよいアルキル基、アリール基、アルコキシ基、を表し、アルキル基を表す場合には、鎖状または環状であり炭素数が1～20であるのが好ましい。アリール基を表す場合には、たとえばフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。アルコキシ基を表す場合には、鎖状または環状であり炭素数が1～20のもの、あるいは、フェノキシ基、ナトフキシ基等が挙げられる。これらの中でより好ましくは、R⁶、R⁷、R⁸が同時にアルコキシ基でないものであり、さらにより好ましくは、R⁶、R⁷、R⁸が全てアルキル基またはアリール基であるものである。また、分子内に複数のP=O結合を持つ、一般式 (III) で表される構造を有する、多座の3価の有機リン化合物のポリオキシド化合物も用いることができる。

【0027】このような、3価の有機リン化合物のオキシドの具体的な例としては、例えば、トリフェニルホスフィンオキシド、トリトリルホスフィンオキシド、トリアニシルホスフィンオキシド等のアリールホスフィンオキシド、トリブチルホスフィンオキシド、トリオクチルホスフィンオキシド等のアルキルホスフィンオキシド、またはアルキル基とアリール基とを併せもつアルキルアリールホスフィンオキシドが挙げられる。また、トリフェニルホスファイトオキシド、トリトリルホスファイトオキシド等のアリールホスファイトオキシド、トリエチルホスファイトオキシド、トリプロピルホスファイトオキシド、トリブチルホスファイトオキシド等のアルキルホスファイトオキシド、アルキルとアリール基とを併せもつアルキルアリールホスファイトオキシドも用いられる。さらにはビス(ジフェニルホスフィノ)メタンジオキシド、1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタンジオキシド、1,4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタンジオキシド、1,2-ビス(ジフェニルホスフィノメチル)シクロブタンジオキシド、2,3-オ-イソブロピリデン-2,3-ジヒドロキシ-1,4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタンジオキシド等の多座ホスフィンのオキシドも用いることができる。

【0028】本発明において、3価の有機リン化合物のオキシドの使用量は、第VIII族金属原子に対する3価の有機リン化合物のオキシドのモル比として1以上の条件で用いるのが好ましい。より好ましいモル比は、5以上、さらに好ましくは、10～100の範囲である。

【0029】本発明方法においてヒドロホルミル化反応に供するオレフィン性化合物としては、炭素数2～40のオレフィン性二重結合を1個もしくは2個以上もつ化合物を使用する。本発明方法は、 α -オレフィンのような反応性の高いオレフィン性化合物にも適応できるが、オレフィン部位に炭素基が2個以上置換した内部オレフィン、分岐内部オレフィン等の直鎖 α -オレフィン以外のオレフィン性化合物を用いた場合により明確な効果を発揮する。また、これらのオレフィン性化合物は、本質

的にヒドロホルミル化反応に悪影響を与えない置換基、例えばカルボニル基、カルボニルオキシ基、オキシ基、ヒドロキシル基、オキシカルボニル基、ハロゲン、アルコキシル基、アリール基、ハロアルキル基等を有してもよい。

【0030】このようなオレフィン性化合物のいくつかを例示すると、シス-およびトランス-2-ブテン、2-ヘキセン、2-オクテン、3-オクテン、4-オクテン等の直鎖状内部オレフィン、イソブテン、2-メチル-2-ブテン、3-メチル-3-ヘプテン、2,3-ジメチル-2-ヘキセン、プロピレンのオリゴメリゼーションによって得られる混合オレフィン、ブテンのオリゴメリゼーションによって得られる混合オレフィン、炭素数4以下の混合オレフィンのコオリゴメリゼーションによって得られる混合オレフィン等の α -オレフィン、内部オレフィン、分岐内部オレフィンなどの混合物、さらには、クロチルアルコール、クロトン酸、クロトン酸メチル、3-ペンテン酸、3-ペンテン酸メチル、3-ペンテノニトリル、2,7-オクタジエン-1-オール等の置換基を有する、末端または内部オレフィン性化合物が挙げられる。本発明においては、特に炭素数4以下のオレフィンのオリゴメリゼーション、例えばプロピレンの三量化やブテンの二量化によって得られた分岐オレフィンや内部オレフィンを含む混合オレフィンをヒドロホルミル化反応に適用した場合に、その特性をより効果的に発揮することができる。

【0031】本発明方法においては、ヒドロホルミル化反応時に必ずしも溶媒を必要としないが、一般に、反応条件下で不活性な溶媒を使用することができる。使用する溶媒の量は任意であり、例えば反応系内で第VIII族金属化合物を溶解するのに必要な量を用いれば良い。使用できる溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等のアルカン類、ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、メチルイソプロピルケトン、エチル- n -ブチルケトン等のケトン類、メタノール、エタノール、 n -ブロパノール、イソブロパノール、 n -ブタノール、イソブタノール、 t -ブタノール、 n -アルカン等のアルコール類等、またヒドロホルミル化の反応中に生成する液状のアルデヒド、その他の液状のアルデヒド、またはその縮合生成物、さらには出発物質のオレフィン性化合物自体を用いることが出来る。またこれらの化合物の混合物も使用することが出来る。

【0032】本発明において、反応温度は、室温から180°C程度の範囲から選択することができるが、50～150°C程度の温度範囲を選ぶのがより一般的であり、好ましくは、60～130°Cの温度範囲がより望まし

い。反応温度が低すぎる場合にはヒドロホルミル化反応速度が十分ではなく、また高すぎる場合には触媒の活性劣化や縮合による生成物の高沸点化、オレフィンの水素化等が起こり易くなるという問題がある。反応に用いる水素と一酸化炭素の混合ガス（水性ガス）の合計圧力は常圧から 200 kg/cm^2 程度の範囲から選択され、好ましくは $5 \sim 100 \text{ kg/cm}^2$ の範囲が好ましく、水性ガスの他に窒素、ヘリウム、アルゴン等の反応に不活性な気体を共存させることも可能である。水素と一酸化炭素のモル比は通常 $1 : 10 \sim 100 : 1$ 、好ましくは $1 : 2 \sim 10 : 1$ の範囲内である。

【0033】本発明においてヒドロホルミル化反応は、攪拌型反応槽や気泡塔型反応槽など常用の任意の装置を用いて行うことができ、反応方式も連続式、半連続式、および回分式操作を含む周知の技術を用いて実施し得る。本発明で使用される多座ホスファイトや3価の有機リン化合物のオキシドは、ヒドロホルミル化反応後も反応生成液中に安定に存在するため、反応生成液から多座ホスファイトや3価の有機リン化合物のオキシドを含む触媒成分とヒドロホルミル化反応により得られるアルデヒド類を公知の方法により分離し、一部または全部の触媒成分をヒドロホルミル化反応帯域へ循環させて触媒と

して再使用することが出来る。本発明方法により得られるアルデヒド類は、その後、水添してアルコール類とし、種々の用途に使用される。

【0034】

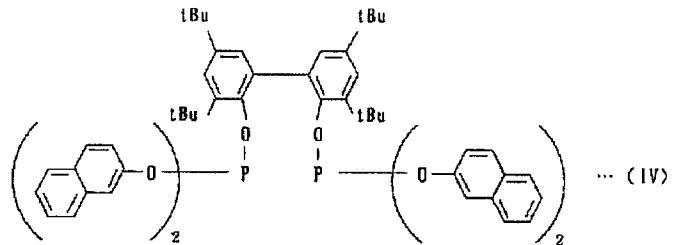
【実施例】次に実施例により本発明の具体的な態様をさらに詳細に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り以下の実施例によって限定されるものではない。

実施例1

内容積 200 ml の上下攪拌方式ステンレス製オートクレーブに、窒素ガス雰囲気下で 0.0973 mmol の $\text{Rh}(\text{acac})_3$ 、 0.0514 mmol の下記式 (IV) で示す2座ホスファイト、 1.96 mmol のトリフェニルホスフィンオキシド、 50 ml の2-オクテン、 45 ml のヘプタン、及びガスクロマトグラフィ分析のための内部標準物質として 5.0 ml のm-キシレンを仕込んだ。 H_2/CO モル比 = 1 の水性ガスを、圧力が 20 kg/cm^2 の一定圧力を維持するよう供給しながら、 100°C で3時間反応を継続した。ガスクロマトグラフィで反応液を分析した結果を表-1に示す。

【0035】

【化13】



【0036】比較例1

実施例1の触媒成分のうち、2座ホスファイトを使用しなかったこと以外は、実施例1と同様に反応を行った。結果を表-1に示す。

比較例2

トリフェニルホスフィンオキシドを使用しなかったこと以外は、実施例1と同様に反応を行った。結果を表-1に示す。

実施例2

反応温度 120°C 、水性ガス圧力を 10 kg/cm^2 とした他は、実施例1と同様に反応を行った。結果を表-1に示す。

【0037】比較例3

反応温度を 120°C 、水性ガス圧力を 10 kg/cm^2 とした他は、比較例1と同様に反応を行った。結果を表-1に示す。

【0038】

【表1】

表 - 1

転換率 (%)	生 成 物 (%)			
	1 - アルデヒド	2 - アルデヒド	3 - アルデヒド	4 - アルデヒド
実施例 1	59.3	54.4	27.9	10.2
比較例 1	28.9	27.9	45.3	15.2
比較例 2	47.9	31.2	41.5	16.0
実施例 2	43.7	92.0	5.5	1.4
比較例 3	4.9	29.0	43.1	15.3
				12.5

【0039】(注1) 比較例2においては、R hのメタル析出あり。

(注2) 生成物の欄の「n-アルデヒド」とは「n-ホルミルオクタン」を表す。

【0040】実施例3

2-オクタンのかわりにn-ブテンの2量化によって得られたオクテン(n-オクテン類16%、3-メチルヘプテン類66%、3、4-ジメチルヘキセン類18%の混合物)を使用し、反応時間を7時間とした他は、実施

例1と同様に反応を行った。結果を表-2に示す。

比較例4

トリフェニレンホスフィンオキシドを使用せずに、また、2座ホスファイト4の使用量を0.292mmolとしたこと以外は実施例3と同様に反応を行った。結果を表-2に示す。

【0041】

【表2】

表 - 2

総転換率 (%)	n-オクテン類の 転換率 (%)	3-メチルヘプテン類の 転換率 (%)	3,4-ジメチルヘキセン類 の転換率 (%)
	転換率 (%)	転換率 (%)	の転換率 (%)
実施例 3	37.7	83.6	33.8
比較例 4	20.3	37.8	20.8

【0042】

【発明の効果】本発明方法によれば、オレフィン性化合物、特に内部オレフィンのヒドロホルミル化反応を行う

場合にも、1級アルデヒドに富むアルデヒド類を製造することができる。